

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-212563

(43)Date of publication of application : 20.09.1986

(51)Int.Cl. C07D215/54

(21)Application number : 60-055489

(71)Applicant : YAMAMOTO KAGAKU GOSEI KK

(22)Date of filing : 18.03.1985

(72)Inventor : HARADA HIROAKI

(54) PRODUCTION OF QUINOLINIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain quinolinic acid useful as an intermediate for the production of pressure-sensitive dye, pharmaceuticals, agricultural chemicals, etc., in high yield and purity, with reduced amount of ruthenium, by oxidizing quinoline with ruthenium tetroxide in the presence of a specific compound without using a solvent.

CONSTITUTION: Quinolinic acid is produced in a yield of preferably . 80% by oxidizing 1mol of quinoline in the presence of (A) . 9mol of a hypochlorous acid salt, (B) . 5mol of one or more alkali metal hydroxide selected from NaOH and KOH, and (C) 5×10^{-5} W 1×10^{-4} mol of a ruthenium compound selected from ruthenium tetroxide, ruthenium trioxide and ruthenium dioxide, at 20W70° C for 5W50hr without using an organic solvent. Ruthenium tetroxide is used conventionally as an oxidizing agent of quinolin. In the present reaction, ruthenium trioxide and ruthenium dioxide is oxidized to ruthenium tetroxide with the hypochlorous acid salt in the reaction system and accordingly, the amount of ruthenium can be de creased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

竹谷副主任研究員

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-212563

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月20日

C 07 D 215/54

8413-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 キノリン酸の製造方法

⑯ 特 願 昭60-55489

⑰ 出 願 昭60(1985)3月18日

⑱ 発 明 者 原 田 裕 昭 奈良市高畑町387-6

⑲ 出 願 人 山本化学合成株式会社 八尾市弓削町南1丁目43番地

⑳ 代 理 人 弁理士 牧野 逸郎

明 細 書

1. 発明の名称

キノリン酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) キノリンを有機溶剤の不存在下に四酸化ルテニウムで酸化して、キノリン酸を製造する方法において、キノリン1モルに対して、

(a) 次亜塩素酸塩9モル以上、

(b) 水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の水酸化アルカリ5モル以上、及び、

(c) 四酸化ルテニウム、三塩化ルテニウム及び二酸化ルテニウムよりなる群から選ばれるルテニウム化合物 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、

を存在させることを特徴とするキノリン酸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、キノリン酸の製造方法に関し、詳しく

くは、四酸化ルテニウムでキノリンを酸化して、キノリン酸を製造する方法に関する。

(従来の技術)

キノリン酸は、染色色素、医薬品又は農薬等の製造のために用いられる重要な中間体である。8-ヒドロキシキノリンの硝酸酸化によつてキノリン酸を得ることができることは、既に従来より知られている。しかし、8-ヒドロキシキノリンは高価であるうえに、一般に、硝酸酸化は爆発の危険性を伴うので、工業的規模での製造における採用は困難であり、更に、窒素酸化物が副生するので、所謂大気汚染の防止の観点からその処理が必要とされる。従つて、8-ヒドロキシキノリンの硝酸酸化によつては、キノリン酸を工業的規模で安全に且つ安価に製造することは困難である。

他方、D.C. Ayres らは、キノリン及び四酸化ルテニウムが四塩化炭素に溶解しやすいところから、これを溶剤として用いて、キノリンを四酸化ルテニウムで酸化してキノリン酸を得ることができることを報告しているが(J. Chem. Soc. Perkin T,

707 (1975))、この方法によれば、キノリン酸の収率が著しく低い。

(発明の目的)

本発明者らは、キノリン酸の製造における上記した問題を解決するために鋭意研究した結果、次亜塩素酸塩の存在下に四酸化ルテニウムでキノリンを酸化してキノリン酸を製造する方法において、有機溶剤の不存在下に、次亜塩素酸塩と水酸化アルカリとをキノリンに対して所定量存在させることにより、反応系で四酸化ルテニウムを生成するための高価な三塩化ルテニウム及び／又は二酸化ルテニウムの使用量を著しく低減して、しかも、高収率にて高純度のキノリン酸を得ることができることを見出して、本発明に至つたものである。

従つて、本発明は、有機溶剤の不存在下に、次亜塩素酸塩と水酸化アルカリとをキノリンに対して所定量存在させることにより、極く少量の四酸化ルテニウムにて、高収率にて高純度のキノリン酸を得ることができるキノリン酸の製造方法を提供することを目的とする。

亜塩素酸塩の存在下にキノリンの酸化を行なうとき、上記のように、反応系内で次亜塩素酸塩による三塩化ルテニウム及び二酸化ルテニウムの酸化によつて四酸化ルテニウムが生成されるので、本発明においては、四酸化ルテニウム、三塩化ルテニウム及び二酸化ルテニウムのいずれでも、また、どのような組み合わせでも、用いることができる。

本発明においては、次亜塩素酸塩は水溶液の形態にて用いられる。金属塩の種類は、特に、制限されないが、通常、次亜塩素酸ナトリウム又は次亜塩素酸カリウムが入手も容易であるので、好ましく用いられる。また、その濃度も特に制限されないが、余りに低濃度であるときは、キノリン酸を高い収率で得ることができず、他方、余りに高濃度であるときは、反応条件下での次亜塩素酸塩の自己分解が大きくなる。従つて、用いる次亜塩素酸塩水溶液の濃度は、その入手も容易であるところから、通常、5～20%の範囲であるが、好ましくは、5～1.5%の範囲である。

次亜塩素酸塩は、キノリンの酸化のためには、

(発明の構成)

本発明は、キノリンを有機溶剤の不存在下に四酸化ルテニウムで酸化して、キノリン酸を製造する方法において、キノリン1モルに対して、

(a) 次亜塩素酸塩9モル以上、

(b) 水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の水酸化アルカリ5モル以上、及び、

(c) 四酸化ルテニウム、三塩化ルテニウム及び二酸化ルテニウムよりなる群から選ばれるルテニウム化合物 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、を存在させることを特徴とする。

以下に本発明の方法を詳細に説明する。

本発明の方法において、キノリンを酸化する酸化剤は四酸化ルテニウムである。この四酸化ルテニウムは、三塩化ルテニウムが次亜塩素酸塩によつて酸化されて生成する。四酸化ルテニウムは、キノリンを酸化する際に二酸化ルテニウムに還元され、この二酸化ルテニウムは次亜塩素酸塩によつて四酸化ルテニウムに酸化される。従つて、次

理論量として⁸9モルが必要である。しかし、過剰の次亜塩素酸塩を用いるときは、キノリン酸の収率を低下させることがあるので、本発明においては、次亜塩素酸塩は、キノリン1モルに対して、好ましくは9～1.5モルの範囲で用いられる。但し、必要に応じて、この範囲を越えて多量に用いてもよい。

本発明においては、次亜塩素酸塩としては、前記したように、アルカリ金属塩が好ましく用いられる。これらはその製造方法から若干の水酸化アルカリを含有しており、その含有量は次亜塩素酸塩の濃度及び製造者によつて異なるが、通常、0.5～3%である。次亜塩素酸塩の存在下に四酸化ルテニウムにてキノリンを酸化してキノリン酸を製造する方法において、このような次亜塩素酸塩のみを前記理論量又はそれ以上用いても、キノリン酸を高い収率で得ることはできないが、本発明の方法に従つて、反応の開始に先立つて、反応媒体に所定量の次亜塩素酸塩と共に、水酸化アルカリ金属を後述するように所定量加え、好ましくは、

反応終了に至るまでの間、反応媒体の pH を常に 11 以上の高アルカリ性に保持することにより、キノリン酸を高収率且つ高純度で得ることができる。この水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種が用いられる。

前記したように、次亜塩素酸アルカリ金属塩中には若干の水酸化アルカリが含有されているが、本発明においては、次亜塩素酸アルカリ金属塩に含有されている水酸化アルカリを含めて、反応の開始に先立つて、反応媒体に水酸化アルカリをキノリン 1 モルに対して 5 モル以上添加することが必要である。水酸化アルカリの添加量がキノリン 1 モルに対して 5 モルよりも少ないときは、反応の進行に従つて反応媒体中の水酸化アルカリ量が減少して、得られるキノリン酸の収率が低下する。他方、水酸化アルカリの添加量がキノリン 1 モルに対して 5 モル以上であれば、その量はキノリン酸の収率に実質的に大きい影響を与えることはないが、経済的観点から、キノリン 1 モルについて

の収率を達成するためには、ルテニウム化合物は、キノリン 1 モルに対して、 5×10^{-4} モル以上を用いる必要があるが、本発明に従つて、四塩化炭素を用いないとき、ルテニウム化合物の所要量は、 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲まで低減することができる、このようにルテニウム化合物の使用量を低減しても、キノリン酸を 7.0 % 以上、好ましい場合には 8.0 % 以上の収率で得ることができる。

反応温度は、主に酸化速度に影響を及ぼし、余りに低温では反応速度が遅く、他方、余りに高温では次亜塩素酸塩の自己分解が促進されるので、次亜塩素酸塩を多量に必要とする。従つて、本発明においては、反応は、通常、20～70℃の温度で行なわれるが、好ましくは 25～60℃の範囲であり、特に好ましくは 30～60℃の範囲である。また、反応は、その終了に至るまで、十分な時間行なうことが必要であるが、通常、5～50 時間程度で十分である。

反応終了後、反応混合物を冷却し、生成した固

5～10 モルの範囲で添加することが適当である。一般に、四酸化ルテニウムを用いるキノリンの酸化によるキノリン酸の製造において、前記ルテニウム化合物を多量に用いるほど、反応速度が遅くなる。しかし、一般にルテニウム化合物は極めて高価であり、四酸化ルテニウムによるキノリン酸化において、ルテニウム化合物の使用量を低減させることは、キノリン酸の工業的製造上、極めて重要である。ここにおいて、本発明に従つて、四塩化炭素をはじめとして、有機溶剤の不存在下にキノリンを四酸化ルテニウムにて酸化するとき、予期し得ないことに、有機溶剤を用いる従来の方法における使用量に比べて、ルテニウム化合物の使用量を約 $1/10$ 又はそれ以下としても、有機溶剤を用いる場合とほぼ同等の反応速度にてキノリン酸化を行なつて、同様に高収率で且つ高純度のキノリン酸を得ることができる。

即ち、四酸化ルテニウムによるキノリン酸化において、四塩化炭素を溶剤として用いるとき、後述する好ましい反応温度において、約 8.0 % 程度

形分としての塩化ナトリウムを濾別し、濾液を酸にて pH 1 程度とした後、これに所定量の硫酸銅水溶液を加え、加熱後、冷却することによつて、キノリン酸を 1:1 銅塩として得ることができる。この銅塩を水に分散させ、約 6.0℃に加熱し、分散液に硫化水素ガスを通すことによつて、ほぼ量的にキノリン酸を得ることができる。

また、上記のように、塩化ナトリウムを濾別した後の水溶液を酸にて pH 1 程度とすることによつて、直接にキノリン酸を沈殿させ、これを濾取することもできる。必要に応じて、キノリン酸濾取後の濾液に酸化第一銅を加え、加熱後、冷却することによつて、キノリン酸を銅塩として回収することができる。

(発明の効果)

以上のように、本発明の方法によれば、次亜塩素酸塩の存在下に四酸化ルテニウムでキノリンを酸化してキノリン酸を製造する方法において、有機溶剤の不存在下に、次亜塩素酸塩と水酸化アルカリとをキノリンに対して所定量存在させること

により、ルテニウム化合物の使用量を著しく低減して、しかも、高収率にて高純度のキノリン酸を得ることができる。

(実施例)

以下に実施例及び比較例によつて本発明による方法を具体的に説明する。但し、本発明はこれら実施例によつて何ら制限されるものではない。尚、以下において部及び％は、特に明示がない限り、それぞれ重量部及び重量％を意味するものとする。

実施例1

本実施例においては、キノリンに対して種々の量の水酸化ナトリウムを存在させてキノリンの酸化を行ない、キノリンに対する水酸化ナトリウムの量がキノリン酸の収率に及ぼす影響を調べた。

尚、反応に先立ち、用いた次亜塩素酸ナトリウム水溶液の次亜塩素酸ナトリウムの濃度及びこれに含まれている水酸化ナトリウムの量を分析した。次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の水酸化ナトリウムは、後述する反応条件では、キノリン1モルに対して0.625～1.5モルの範囲であつた。

キノリン10g(77.5ミリモル)、1％ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液2ml(0.076ミリモル、キノリン1モルに対して 1×10^{-3} モル)、1.2％次亜塩素酸ナトリウム水溶液550g(ClO^- 930ミリモル)、及び第1表に示す量の水酸化ナトリウムからなる混合物に水を加えて600mlとした後、この混合物を50～52℃の温度で24時間攪拌した。

次いで、反応混合物を冷却し、塩化ナトリウムを遊離し、濾液を50％硫酸にてpH1とした後、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20g(80ミリモル)を水30mlに溶解させた水溶液を加え、80℃の温度にて30分間攪拌した。冷却した後、沈殿を遊取し、水洗し、100℃の乾燥器中で2～3時間乾燥して、キノリン酸銅塩(1:1銅塩)を淡青色粉末として得た。

用いた次亜塩素酸ナトリウム水溶液中の水酸化ナトリウム及び添加した水酸化ナトリウムの合計としてのアルカリ量のキノリンに対するモル比と、キノリン酸銅塩の収率を第1表に示す。キノリン

1モルに対して、水酸化ナトリウムを5モル以上用いることにより、キノリン酸の収率が著しく高まることが明らかである。

実施例2

キノリン10g(77.5ミリモル)、0.1％ $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液10ml(0.038ミリモル、キノリン1モルに対して 5×10^{-4} モル)、水酸化ナトリウム20gを水40mlに溶解させた水溶液、及び1.2％次亜塩素酸ナトリウム水溶液550g(ClO^- 930ミリモル)からなる混合物を50～52℃の温度で24時間攪拌した後、固形分としての塩化ナトリウムを遊離した。次いで、濾液を50％硫酸にてpHを1とした後、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20g(80ミリモル)を水100mlに溶解させた水溶液を加え、80～85℃の温度にて30分間攪拌した。冷却した後、沈殿を遊取し、水洗し、乾燥して、キノリン酸銅塩(1:1銅塩)18.3gを淡青色粉末として得た。収率89.3％。

上記の反応において、用いた三塩化ルテニウムの量を変えた以外は、全く同様にして、キノリン

第 1 表

実験番号	アルカリ/キノリンのモル比	キノリン酸銅塩収率(%)
比較例		
1	1	72.2
2	2	82.2
3	3	92.2
4	4	87.8
5	5	88.8
6	6	86.8
7	7	
8	8	
9	9	
10	10	

の酸化反応を行なった。結果を第2表に示す。

本発明の方法によれば、キノリン1モルに対して三塩化ルテニウム 5×10^{-3} モルを用いるときも、80%以上の収率にてキノリン酸銅塩を得ることができる。

実施例3

キノリン10g(77.5ミリモル)、0.1% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液2ml(0.0076ミリモル、キノリン1モルに対して 1×10^{-4} モル)、水酸化ナトリウム20gを水40mlに溶解させた水溶液、及び12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液550g(ClO^- 930ミリモル)からなる混合物を40~42℃の温度で24時間攪拌した後、固形分(塩化ナトリウム)を濾別した。次いで、濾液を50%硫酸にてpHを1とした後、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20g(80ミリモル)を水100mlに溶解させた水溶液を加え、80~85℃の温度にて30分間攪拌した。冷却した後、沈殿を濾取し、水洗し、乾燥して、キノリン酸銅塩(1:1銅塩)16.7gを淡青色粉末として得た。収率81.4%。

上記の反応において、反応温度を50~52℃及び55~57℃とした以外は、全く同様にして、キノリンの酸化反応を行なった結果、キノリン酸銅塩の収率はそれぞれ83.9%及び83.4%であった。

実施例4

キノリン10g(77.5ミリモル)、0.1% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液1ml(0.0038ミリモル、キノリン1モルに対して 5×10^{-5} モル)、水酸化ナトリウム20gを水40mlに溶解させた水溶液、及び12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液550g(ClO^- 930ミリモル)からなる混合物を40~42℃の温度で24時間攪拌した後、塩化ナトリウムを濾別した。次いで、濾液を50%硫酸にてpHを1とした後、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20g(80ミリモル)を水100mlに溶解させた水溶液を加え、80~85℃の温度にて30分間攪拌した。冷却した後、沈殿を濾取し、水洗し、乾燥して、キノリン酸銅塩(1:1銅塩)15.1gを淡青色粉末として得た。収率73.6%。

第2表

実験番号	RuCl_3 /キノリンのモル比	反応時間(hr)	キノリン酸銅塩収率(%)
1	5.0×10^{-4}	24	89.3
2	2.5×10^{-4}	24	88.3
3	1.0×10^{-4}	24	83.9
4	5.0×10^{-5}	24	81.6

上記の反応において、反応温度を50~52℃及び55~57℃とした以外は、全く同様にして、キノリンの酸化反応を行なった結果、キノリン酸銅塩の収率はそれぞれ81.6%及び83.4%であった。

実施例5

キノリン50kr(465モル)、13%次亜塩素酸ナトリウム水溶液2540kr(ClO^- 4650モル)、50%水酸化ナトリウム水溶液240kr、及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 12g(46ミリモル、キノリン1モルに対して 1×10^{-4} モル)からなる混合物を50℃に加熱した後、50~52℃の温度で3.5時間、次いで、53~55℃の温度で2.5時間攪拌した。この後、水1000ℓを減圧除去し、40℃に冷却した後、塩化ナトリウムを濾取し、これを水50ℓで洗浄した。この洗浄液及び濾液を集め、50%硫酸にてpH1とした後、25℃で1時間攪拌した。生成した沈殿を濾取し、水50ℓで洗浄し、乾燥して、キノリン酸50.7krを淡黄色粉末として得た。収率65.3%。HPLC

純度は98.2%であつた。 ← 高純度 ★

また、母液を $\text{Cu}0.5\text{ kg}$ にて $80 \sim 85^\circ\text{C}$ の温度で1時間処理し、冷却した後、沈殿を濾取し、水洗し、乾燥し、2:1銅塩20.1 kgを青色粉末として得た。収率20.3%。従つて、全収率は86.1%であつた。

実施例6

キノリン60 kg (465モル)、20%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1820 kg ($\text{ClO}^- 5127$ モル)、50%水酸化ナトリウム水溶液210 kg 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} 12\text{ g}$ (46ミリモル、キノリン1モルに対して 1×10^{-4} モル) からなる混合物を 50°C に加熱した後、 $50 \sim 52^\circ\text{C}$ の温度で3.5時間、次いで、 $53 \sim 55^\circ\text{C}$ の温度で3.5時間攪拌した。この後、水500 lを減圧除去し、 40°C に冷却した後、塩化ナトリウムを濾取し、これを水50 lで洗浄した。この洗浄液及び濾液を集め、50%硫酸にて pH 1とした後、25℃で1時間攪拌した。生成した沈殿を濾取し、水50 lで洗浄し、乾燥して、キノリン酸51.3 kgを

0.1 mlに溶解させた水溶液を加え、 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ の温度にて30分間攪拌した。冷却した後、沈殿を濾取し、水洗し、乾燥して、キノリン酸銅塩(1:1銅塩)16.5 gを淡青色粉末として得た。収率53.6%。

比較例2

キノリン2.0 g (15.5ミリモル)、0.1% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液1 ml (0.0038ミリモル、キノリン1モルに対して 2.5×10^{-3} モル)、水酸化ナトリウム4.0 gを水80 mlに溶解させた水溶液、及び12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液1100 g ($\text{ClO}^- 1860$ ミリモル) からなる混合物を $55 \sim 57^\circ\text{C}$ の温度で48時間攪拌した。この時点において、活性塩素3.7%が残存していた。

反応混合物から塩化ナトリウムを濾別した後、濾液をトルエン100 mlにて洗浄して、キノリンを除去し、濾液を50%硫酸にて pH を1とした後、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} 4.0\text{ g}$ (16.0ミリモル) を水200 mlに溶解させた水溶液を加え、 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ の温度にて30分間攪拌した後、冷却したが、

淡黄色粉末として得た。収率66.0%。H.P.L.C 純度は99.1%であつた。

また、母液を $\text{Cu}0.5\text{ kg}$ にて $80 \sim 85^\circ\text{C}$ の温度で1時間処理し、冷却した後、沈殿を濾取し、水洗し、乾燥し、2:1銅塩15.4 kgを青色粉末として得た。収率16.0%。従つて、全収率は82.0%であつた。

比較例1

キノリン15 g (116ミリモル)、0.1% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液1 ml (0.0038ミリモル、キノリン1モルに対して 3.3×10^{-3} モル)、水酸化ナトリウム30 gを水60 mlに溶解させた水溶液、及び12%次亜塩素酸ナトリウム水溶液825 g ($\text{ClO}^- 1395$ ミリモル) からなる混合物を $55 \sim 57^\circ\text{C}$ の温度で48時間攪拌した。この時点で活性塩素1%が残存していた。

反応混合物から塩化ナトリウムを濾別した後、濾液をトルエン50 mlにて洗浄して、キノリンを除去し、濾液を50%硫酸にて pH を1とした後、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} 3.0\text{ g}$ (12.0ミリモル) を水15

沈殿は生成しなかつた。

比較例3

四塩化炭素20 mlにキノリン5 g (38.76ミリモル)を溶解させ、1% $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水溶液20 ml (0.76ミリモル、キノリン1モルに対して20ミリモル)、水酸化ナトリウム8 gを水20 mlに溶解させた水溶液及び5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液710 g ($\text{ClO}^- 0.5$ モル) を上記溶液に加えた。この混合物を $40 \sim 42^\circ\text{C}$ の温度で24時間攪拌した後、塩化ナトリウムを濾別した。次いで、濾液のうち、水層を分離し、これを50%硫酸にて pH を1とした後、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} 1.0\text{ g}$ (4.0ミリモル) を水50 mlに溶解させた水溶液を加え、 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ の温度にて30分間攪拌した。冷却した後、沈殿を濾取し、水洗し、乾燥して、キノリン酸銅塩(1:1銅塩)9.2 gを淡青色粉末として得た。収率89.7%。

上記の反応において、用いた三塩化ルテニウムの量を変えた以外は、全く同様にして、キノリンの酸化反応を行なつた。結果を第3表に示す。キ

特開昭61-212563 (7)

ノリン1モルに対して三塩化ルテニウムを約 5×10^{-4} モルまで用いるとき、キノリン酸銅塩を80%以上の収率にて得ることができるが、実験6にみられるように、ルテニウム化合物の使用量が約 5×10^{-4} モルよりも少ないとき、キノリン酸の収率は著しく減少した。

特許出願人 山本化学合成株式会社
代理人 弁理士 牧 野 逸 郎

第 3 表

実験番号	RuCl_3 /キノリンのモル比	反応時間 (hr)	キノリン酸銅塩収率 (%)
1	2×10^{-3}	24	89.7
2	1×10^{-3}	24	85.8
3	5×10^{-3}	24	87.8
4	1×10^{-3}	24	82.9
5	5×10^{-4}	24	84.9
6	2×10^{-4}	24	59.5